

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/044061 A1**

X

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C09C 3/00,  
1/30, 1/36

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003211

(22) Date de dépôt international :  
28 octobre 2003 (28.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0213800 5 novembre 2002 (05.11.2002) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR). CPE LYON FORMATION CONTINUE ET RECHERCHE [FR/FR]; 43, bd du 11 novembre 1918, F-69100 VILLEURBANNE (FR). UNIVERSITE PAUL SABATIER [FR/FR]; 118, route de Narbonne, F-31062 TOULOUSE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PONCET-LEGRAND, Céline [FR/FR]; Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2, 29, rue Calvin, F-34080 MONTPELLIER (FR). RAVAINÉ, Serge [FR/FR]; 8, avenue Saint

Nicolas, F-33610 CESTAS (FR). DUGUET, Etienne [FR/FR]; 1, rue Paul Langevin, F-33130 BEGLES (FR). BOURGEAT-LAMI, Elodie [FR/FR]; 19, Impasse du Richaud, F-01120 NIEVROZ (FR). RECULUSA, Stéphane [FR/FR]; Résidence L'Estanquet, Bât. Eole, 37 Chemin de Lestanquet, F-64100 BAYONNE (FR). MINGOTAUD, Christophe [FR/FR]; 39, avenue de Courrège, F-31400 TOULOUSE (FR).

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

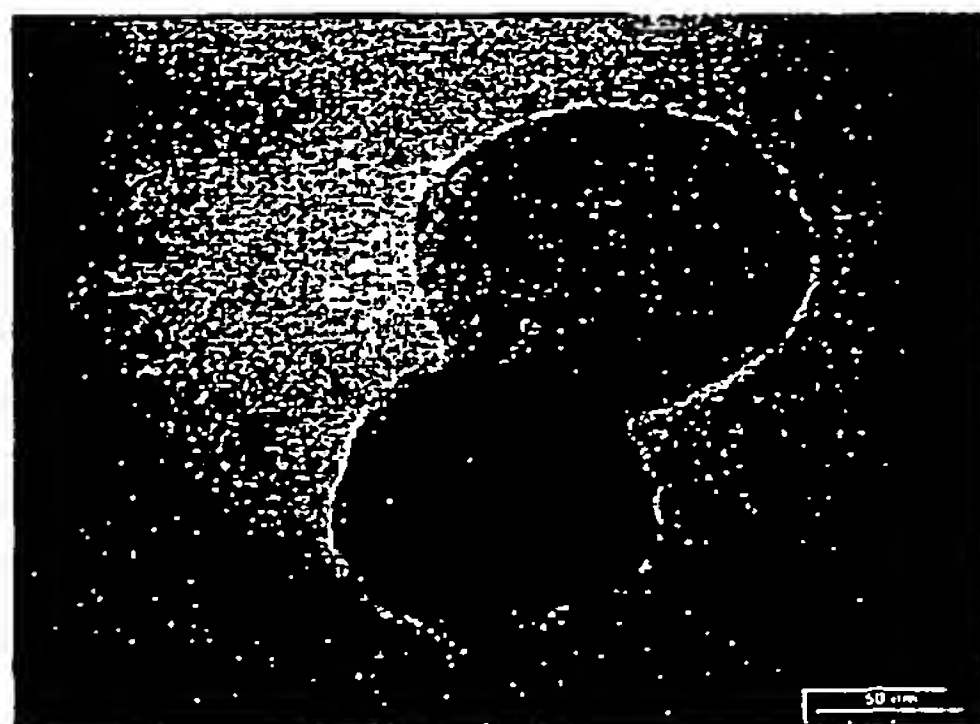
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NANOMETRIC OR MESOSCOPIC DISSYMETRIC PARTICLES, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : PARTICULES DISSYMETRIQUES DE TAILLE NANOMETRIQUE OU MESOSCOPIQUE, ET LEUR PROCÉDE DE PREPARATION.



(57) Abstract: The invention concerns nanometric or mesoscopic dissymmetric particles, and a method for preparing same. The particles have an inorganic part A and a spherical organic part B bound by physico-chemical or covalent interactions. Material A is a metal oxide or a metal. Material B is a polymer consisting of recurrent units derived from a vinyl compound. The particles are obtained by modifying the surface of material A particles with a coupling agent C having a function  $F_C$  which exhibits affinity for the polymer, and contacting the modified inorganic particles with the precursor(s) of the polymer B, in the presence of a free radical initiator and of a surfactant in solution in a solvent.

(57) Abrégé : L'invention concerne des particules dissymétriques nanométriques ou mésoscopiques, et un procédé de préparation. Les particules ont une partie inorganique A et une partie organique B sphérique liées par des interactions physico-chimiques ou covalentes. Le matériau A est un oxyde métallique ou un métal. Le matériau B est un polymère

constitué par des unités récurrentes dérivées d'un composé vinylique. Les particules sont obtenues par modification de la surface de particules du matériau A à l'aide d'un agent de couplage C ayant une fonction  $F_C$  qui présente une affinité pour le polymère, et mise en contact des particules inorganiques modifiées avec le(s) précurseur(s) du polymère B, en présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensio-actif en solution dans un solvant.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/044061 A1



**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Particules dissymétriques de taille nanométrique ou  
mésoscopique, et leur procédé de préparation**

La présente invention concerne des particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, comprenant une partie constituée par un matériau inorganique et une partie constituée par un matériau organique, ainsi qu'un  
5 procédé pour leur préparation.

Il est connu de préparer des particules dissymétriques comprenant deux parties organiques par réaction de particules de latex (polystyrène) avec du styrène monomère en présence de divinylbenzène comme agent réticulant, de 2-2'-  
10 azobis-(2-méthylbutyronitrile) comme amorceur de polymérisation et de poly-N-vinyl pyrrolidone comme stabilisant. Un tel procédé consiste ainsi à faire croître un polymère par voie radicalaire à partir d'une particule de latex préconstituée et gonflée par un mélange de monomères dans  
15 des conditions telles que l'on favorise une séparation de phase du latex et du polymère formé. [Cf. H.R. Sheu, et al., J. of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 28, 653-667 (1990)].

Par WO 01/85324, on connaît la préparation de particules  
20 solides à caractère amphiphile. Le procédé consiste à modifier partiellement la surface d'une particule minérale par des chaînes organiques à caractère hydrophobe. Le produit obtenu est une composition émulsifiante comprenant des particules minérales nanométriques ayant un cœur en  
25 matière minérale et un revêtement organique hydrophobe sur une partie de sa surface, le revêtement hydrophobe étant obtenu notamment par liaison covalente à partir d'un composé comprenant une longue chaîne alkyle et un groupe silanol.

On connaît en outre un procédé de préparation de particules  
30 cules de silice à la surface desquelles des petites particules de polystyrène sont fixées. Ledit procédé comprend une première étape au cours de laquelle on prépare une suspension de particules de silice, une deuxième étape au cours de laquelle on adsorbe sur lesdites particules de silice un  
35 macromonomère de méthacrylate de PEG hydrophile, une troi-

sième étape au cours de laquelle on effectue une polymérisation en émulsion de styrène en présence des particules de silice modifiées. Les concentrations de macromonomère utilisées sont de 0,1 et 0,05 g.L<sup>-1</sup> pour une concentration en  
5 particules de silice de 10 g.L<sup>-1</sup>. Les particules obtenues par ce procédé sont constituées par un cœur en silice et de petits nodules de polymère répartis de manière régulière à la surface du cœur de silice. (Cf. Syntheses of Raspberry-like Silica/Polystyrene Materials, S. Reculosa, et  
10 al., Chem. Mater. 2002, 14 2354-2359 (publié le 27/04/2002)).

Le but de la présente invention est de fournir des particules de dimensions nanométriques ou mésoscopiques comprenant une partie organique et une partie minérale. Par dimensions nanométriques, on entend des dimensions comprises  
15 entre 1 nm et 100 nm. Par dimensions mésoscopiques, on entend des dimensions comprises entre 100 nm et 1 µm.

Les particules selon la présente invention sont des particules dissymétriques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, ayant une partie inorganique constituée par  
20 un matériau A et une partie organique constituée par un matériau B. Elles sont caractérisées en ce que :

- le matériau inorganique A est un oxyde minéral ou un métal ;
- le matériau organique B est un polymère constitué par des  
25 unités récurrentes dérivées d'un composé vinylique ;
- la partie organique présente une forme substantiellement sphérique ;
- les deux parties sont liées par des interactions physico-chimiques ou covalentes ;
- 30 - la dimension de chacune des parties est entre 5 nm et 1 µm, de préférence entre 50 nm et 250 nm.

Le matériau inorganique A peut être un oxyde minéral ou un métal. L'oxyde minéral peut être choisi par exemple parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosilicates (tels que  
35 par exemple les argiles et les zéolithes), le dioxyde de titane ou l'alumine. Le métal peut être choisi par exemple parmi les métaux stables en milieu aqueux (par exemple l'or, l'argent et le palladium). Dans un mode de réalisation

particulier, le matériau inorganique porte un groupe organique. Un tel groupe peut être choisi par exemple parmi les groupes alkyles, les fonctions amine, thiol ou nitrile. La silice est particulièrement préférée comme matériau  
5 inorganique A.

Le polymère constituant le matériau organique B comprend des unités récurrentes  $-CR=CR'-$ , identiques ou différentes, dans lesquelles :

- R représente H ou un groupe alkyle
- 10 • R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe  $-COOR''$  ou un groupe  $-OC(O)R''$  dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

Lorsque R, R' ou R'' représente un groupe alkyle ou un  
15 groupe aryle, il peut porter un groupe fonctionnel, choisi par exemple parmi les halogénures et les groupes amino.

Le polymère constituant le matériau organique B peut être réticulé ou non réticulé.

Un polystyrène ou un copolymère de styrène et de  
20 divinylbenzène sont particulièrement préférés comme matériau organique B.

La partie inorganique des particules dissymétriques de l'invention peut avoir une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet, alors que la partie  
25 organique a toujours une forme substantiellement sphérique. Dans un mode de réalisation préféré, la partie inorganique a une forme sphérique, et dans ce cas, les particules dissymétriques ont une forme d'haltère lorsque les parties organique et inorganique ont sensiblement la même dimension,  
30 ou une forme de bonhomme de neige si l'une des parties a une dimension nettement plus importante que l'autre. La forme des particules dissymétriques de l'invention peut être identifiée par diverses techniques de microscopie, notamment par microscopie électronique à transmission.

35 Le procédé d'obtention des particules est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) au cours d'une première étape, on modifie la surface de particules constituées par le matériau inorganique A et



dont la dimension est entre 5 nm et 1  $\mu$ m à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction  $F_c$  qui présente une affinité pour un ou plusieurs précurseurs du polymère B ;

b) au cours d'une deuxième étape, on met en contact les  
5 particules inorganiques modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec le ou les précurseurs du polymère B, en présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensioactif en solution dans un solvant, dans des proportions qui permettent la formation d'un nodule de polymère par  
10 particule inorganique.

Pour l'étape a), il est avantageux d'utiliser une quantité d'agent de couplage qui correspond à environ 0,1 mole d'agent de couplage par  $m^2$  de surface de particule de silice.

15 Si  $N_p$  désigne le nombre de germes de polymérisation, TA l'agent tensioactif et I l'amorceur radicalaire, alors le nombre de germes de polymérisation peut être estimé en première approximation par la relation  $N_p \approx [TA]^{0,6} [I]^{0,4}$ . Pour chaque cas particulier, en fonction du nombre de particules  
20 A présentes dans le milieu réactionnel et de leur dimension, l'opérateur effectuera des essais préliminaires, à la portée de l'homme de métier, en faisant varier les concentrations de TA et de I, afin de déterminer les concentrations optimales. Une autre mode opératoire consiste à fixer la  
25 quantité de monomère, d'amorceur et de tensioactif, ainsi que la durée et la température de réaction, et à effectuer des essais avec différentes concentrations de particules de silice ayant une dimension donnée, afin de déterminer la quantité optimale desdites particules. Ce second mode de  
30 mise en œuvre est particulièrement préféré. La mise en œuvre des étapes a) et b) du procédé permet d'obtenir des particules dissymétriques sous forme d'une solution colloïdale dans un solvant.

Les particules peuvent être récupérées sous forme de  
35 poudre par élimination du solvant, lorsque la partie organique de la particule est constituée par un polymère dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante. Lorsque la température de transition du

matériau n'est pas compatible avec la température requise pour le séchage, on peut récupérer les particules par lyophilisation.

Les particules inorganiques initiales de matériau A  
5 utilisées dans l'étape a) du procédé peuvent avoir une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet. La forme des particules utilisés se retrouve dans la partie inorganique des particules dissymétriques obtenues après le traitement de l'étape b). Il est préférable d'utiliser des particules inorganiques ayant une distribution de  
10 taille étroite, pour obtenir des particules hybrides de même nature. En effet, lors de l'étape b), les nodules de polymère qui se forment ont tous sensiblement la même dimension. Avec des particules inorganiques plus grosses ou plus petites, ils formeront des particules hybrides en forme de bon-  
15 hommes de neige. Avec des particules inorganiques de même dimension, ils formeront des particules hybrides en forme d'haltère. Les particules inorganiques très petites pourront ne pas fixer de nodule, et les particules inorganiques très  
20 grosses pourront fixer deux nodules. Les particules inorganiques initiales sont utilisées de préférence pour l'étape a) sous forme d'une suspension colloïdale dont le taux de matière solide est entre 2 et 35%, de préférence de 10 à 25% et dont le pH est ajusté de façon à permettre l'interaction  
25 avec l'agent de couplage C.

Les particules inorganiques A utilisées dans l'étape a) du procédé sont choisies en fonction du matériau souhaité pour la partie inorganique des particules dissymétriques que l'on veut préparer, étant entendu que le matériau de la  
30 particule initiale est identique au matériau de la partie inorganique de la particule dissymétrique.

Un cas particulièrement intéressant est constitué par l'utilisation de particules de silice ayant un diamètre d'environ 100 nm. De telles particules peuvent être obtenues  
35 par voie sol-gel, bien connue notamment sous le nom de procédé Stöber. Selon ce procédé, une solution hydroalcoolique basique est préparée par addition d'une solution aqueuse d'ammoniaque à un volume donné d'alcool, de préférence

l'éthanol. Après homogénéisation, un précurseur de silice de type tétraalkoxysilane, de préférence le tétraéthoxysilane, est ajouté, et la réaction se produit pendant au moins 12 heures sous agitation modérée et en contrôlant la  
5 température.

L'étape a) peut être mise en œuvre de différentes manières.

Selon un premier mode de réalisation, on met en contact les particules inorganiques avec, comme agent de couplage C,  
10 une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable  $F_c$ , ladite macromolécule étant désignée ci-après par macromonomère, et on maintient le milieu réactionnel sous agitation pendant une certaine durée. Comme exemples de macromonomères, on peut citer les  
15 poly(oxyde d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinylpyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool polyvinylique), lesdits composés portant la fonction  $F_c$  polymérisable par voie radicalaire précitée. La fonction polymérisable  $F_c$  peut être par exemple un groupe  
20 vinyle, un groupe méthacrylate ou un groupe allyle. Lorsque les particules inorganiques sont des particules de silice, on peut avantageusement utiliser comme macromonomère un poly(éthylèneglycol) monométhyléther méthacrylate.

Pour déterminer la quantité de macromonomère nécessaire,  
25 re, on peut par exemple mesurer l'isotherme d'adsorption du macromonomère choisi sur la particule inorganique. Si une adsorption est effectivement observée, l'homme de métier pourra effectuer des essais préliminaires en se plaçant à de faibles concentrations, qui sont en général suffisantes afin  
30 d'éviter de favoriser la nucléation de particules dans la phase continue au cours de l'étape b), pour déterminer les conditions optimales.

La durée requise pour assurer une adsorption complète du macromonomère sur la particule A lors de l'étape a) doit  
35 être ajustée en fonction de la nature du macromonomère et de la particule inorganique. Une durée de 24 heures est généralement suffisante.



Selon un deuxième mode de réalisation, l'étape a) peut être mise en œuvre par greffage covalent d'un agent de couplage C portant une fonction  $F_c$  copolymérisable avec le(s) précurseur(s) du polymère B.

5 Lorsque A est un oxyde minéral, l'agent de couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les dérivés organométalliques tels que les organosilanes répondant à la formule  $R^1_nSiX_{4-n}$  ( $n=1$  à  $3$ ), dans laquelle X est un groupe hydrolysable (par exemple un halogène ou un alkoxyde) et  $R^1$   
10 est un radical comprenant le groupe fonctionnel  $F_c$  précité. Un tel agent de couplage peut être choisi notamment parmi les silanes portant des groupes polymérisables tels que les groupes vinyle, allyle, styryle, méthacryloyle et acryloyle. Les méthacryloylalkyltrialcoxysilanes sont particulièrement  
15 préférés. La surface de la particule inorganique est alors modifiée de façon à permettre la fixation des nuclei de polymère en croissance. Dans ce cas, le procédé de modification des particules inorganiques consiste à faire adsorber l'agent de couplage à la surface des particules,  
20 puis à chauffer le milieu réactionnel à la température requise pour assurer le greffage covalent du composé par réaction d'hydrolyse-condensation des groupes X avec les groupements hydroxyles de surface. L'excès des divers réactifs peut être éliminé du milieu réactionnel en fin de  
25 procédé par dialyse. Les particules ainsi obtenues sont formées par un cœur en matériau inorganique portant à sa surface des substituants organiques qui ont une fonction polymérisable libre. Ce procédé est particulièrement intéressant lorsque l'oxyde minéral est une silice.

30 Lorsque A est un métal, l'agent de couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les organothiols RSH et les amines  $RNH_2$  dans lesquels R est un substituant portant le groupe fonctionnel  $F_c$  présentant une affinité pour le polymère B ou un précurseur dudit polymère. Comme  
35 exemple d'un tel agent de couplage, on peut citer la 4-vinylaniline. L'agent de couplage peut en outre être choisi parmi les aminosilanes et les thiosilanes qui se grefferaient sur la particule métallique respectivement par la

fonction amine ou par la fonction thio, et qui permettraient la condensation ultérieure d'un silane porteur de la fonction  $F_c$  requise par la nature du polymère utilisé dans l'étape b).

5 Dans un troisième mode de réalisation, les particules inorganiques sont mises en suspension à pH proche de la neutralité de sorte qu'elles sont chargées en surface, en présence d'un composé amphiphile constitué par une partie hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une  
10 tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface. Les composés amphiphiles peuvent s'adsorber fortement à la surface de la particule inorganique par des interactions électrostatiques. Ces molécules amphiphiles, qui présentent simultanément un caractère tensioactif (surfac-  
15 tant) et qui sont des monomères, sont connues par l'homme de l'art sous le nom de surfmères. Comme exemple de surfmère, on peut citer les composés dérivés de styrène sulfonates (à tête polaire hydrophile chargée négativement) et les alkylammonium quaternaires (à tête polaire chargée  
20 positivement), les deux types de composés étant porteurs d'un groupe hydrophobe (tel qu'une longue chaîne alkyle par exemple) terminé par une fonction polymérisable. Le bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecyl-  
ammonium, dont la synthèse est décrite par Jung et al. dans  
25 Langmuir 2000, 16, 4185-4195), est un cas typique d'ammonium quaternaire polymérisable.

Il existe également différents modes de mise en œuvre de l'étape b).

Selon une première variante, l'étape b) est effectuée  
30 en mettant en contact les particules de matériau inorganique A modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec un monomère précurseur du polymère B en présence d'un amorceur de polymérisation, ledit monomère portant des fonctions  $F_B$  capables de réagir avec les fonctions  $F_c$ . Ce mode de mise en  
35 œuvre est particulièrement préféré.

Selon une deuxième variante, l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau A obtenues

à la fin de l'étape a) avec un oligomère du polymère B en présence d'un amorceur de polymérisation.

Dans toutes les variantes, on peut arrêter le processus de polymérisation de l'étape b) en refroidissement le milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante, puis en dialysant le milieu réactionnel refroidi de façon à éliminer les traces de monomère et d'amorceur qui n'ont pas réagi, ainsi que l'excès d'agent tensioactif.

Les particules dissymétriques obtenues à la fin de l'étape b) peuvent être soumises à un traitement supplémentaire visant à modifier les groupements de surface du matériau A non modifiés lors de l'étape b).

Lorsque le précurseur du polymère B est un monomère, il est choisi de préférence parmi les composés ayant un groupe vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable  $F_B$ . De tels composés répondent par exemple à la formule  $HRC=CHR'$  dans laquelle R et R' ont la signification donnée précédemment. On peut citer en particulier les monomères qui contiennent un groupe vinyle, notamment le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, la vinyl-pyridine, l'acétate de vinyle, ou le propionate de vinyle. On peut également citer les monomères comprenant un groupe acrylique, notamment les esters vinyliques du type méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate d'éthylhexyle, acrylonitrile, méthacrylonitrile.

Pour l'obtention d'un matériau organique B réticulé, on utilise un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs des monomères ci-dessus, et un monomère réticulant comprenant un second groupe  $F_B$ . Comme exemple de monomères réticulants, on peut citer l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), le diéthylène glycol diméthacrylate, le méthacrylate de vinyle, le divinylbenzène. La proportion de monomère capable de réticuler par rapport au monomère monofonctionnel est de préférence de 1 à 10% en poids.

Lorsque le précurseur du polymère B est un oligomère, il est choisi de préférence parmi les polymères ou copolymères obtenus à partir d'un monomère tel que défini ci-

dessus, ou à partir d'un mélange de monomères comprenant éventuellement un monomère réticulant.

On utilise de préférence comme solvant, l'eau ou un mélange eau-alcool (de préférence l'éthanol) dans des proportions eau/alcool entre 100/0 et 50/50.

L'agent tensioactif permet d'effectuer la réaction en émulsion ou en miniémulsion. Il peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques. Pour les agents tensioactifs non ioniques, on peut utiliser par exemple les alkylphénols polyoxyéthylénés. Comme agent tensioactif anionique, on peut utiliser par exemple un alkyl benzène sulfonate ou un alkyl sulfonate. Lorsque la polymérisation est effectuée en dispersion, on ajoute au milieu réactionnel un stabilisant stérique tel qu'une poly(N-vinylpyrrolidone) ou l'hydroxypropylcellulose. Certains de ces composés ont été cités comme agent de couplage et remplissent par conséquent une double fonction.

La forme des particules dissymétriques obtenues à la fin de l'étape b) dépend d'une part de la forme des particules inorganiques initiales et d'autre part de la durée de l'étape b). Lorsque les particules inorganiques ont une forme sphérique, les particules dissymétriques obtenues ont une forme comportant deux parties sphériques. Pour une faible durée de l'étape b), la partie inorganique est plus importante que la partie organique. Lorsque la durée de l'étape b) augmente, la taille des deux parties devient égale et on obtient d'abord une forme en "haltère", puis une forme en bonhomme de neige dans laquelle la partie inorganique est plus petite que la partie organique.

Les particules dissymétriques obtenues par le procédé de l'invention peuvent être modifiées par réaction des fonctions actives présentes sur la partie organique ou sur la partie minérale.

Les particules de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux domaines techniques. Une modification appropriée de leur caractère amphiphile en fonction de leur caractéristique chimique, et le choix d'une taille particulière permettent de stabiliser de nombreuses émulsions



"huile/eau". Ainsi, les particules pourraient être utiles notamment dans l'industrie des peintures.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples suivants qui sont donnés à titre d'illustration et auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Dans tous les exemples, on a utilisé comme particules inorganiques initiales, des particules de silice d'environ 100 nanomètres de diamètre, préparées par un procédé sol-gel, dit "procédé Stöber", de la manière suivante.

On a préparé une solution hydroalcoolique basique en ajoutant 75 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à pourcentage massique moyen de 29% en ammoniac à un l L d'éthanol. Après homogénéisation, on a ajouté 30 mL de tétraéthoxysilane en tant que précurseur de silice, et on a laissé le milieu réactionnel pendant 12 heures, sous agitation modérée et en contrôlant la température.

La préparation a été effectuée à différentes températures, toutes les autres conditions étant restées inchangées. On a ainsi obtenu, dans chaque cas, environ 8 g de silice. Le diamètre des particules obtenues ( $\Phi$ ), en fonction de la température (T) de la réaction, est donné dans le tableau 1.

Tableau 1

T	$\Phi$
20°C	200 nm
35°C	150 nm
50°C	100 nm
60°C	80 nm
70°C	50 nm

Après la fin de la synthèse, les excès de réactifs ont été éliminés par des dialyses successives dans des sacs de dialyse immergés dans de l'eau distillée de façon à échanger le solvant éthanol contre de l'eau. Les sacs de dialyse sont constitués par une membrane en cellulose régénérée. La dialyse est considérée comme terminée lorsque le pH de l'eau à l'extérieur de la membrane se rapproche de la neutralité

(entre 7 et 8). La suspension obtenue a été concentrée en immergeant le sac de dialyse dans une solution aqueuse concentrée contenant environ 200 g.L<sup>-1</sup> de Poly Ethylène Glycol (35000 g.mol<sup>-1</sup>). On a ensuite déterminé la  
5 concentration de silice dans la suspension en mesurant la masse d'un extrait sec.

Les exemples 1 à 3 illustrent la modification de la surface des particules inorganiques initiales, conformément à la première étape du procédé de l'invention.

10 Les exemples 4 et 5 illustrent la préparation de particules dissymétriques, à partir des particules de silice dont la surface a été modifiée.

### Exemple 1

#### 15 Modification de la surface des particules de silice par adsorption d'un macromonomère

La surface des particules de silice initiales a été modifiée de la manière suivante, à partir de suspensions des particules ayant les concentrations respectives indiquées dans le tableau ci-dessous.

Taille de la silice (nm)	Concentration en silice (g.L <sup>-1</sup> )
50	2,5
80	10
100	20
150	67,5
200	160

20

A la suspension aqueuse de particules de silice colloïdale, on a ajoutée une solution aqueuse de poly-(éthylèneglycol) monométhyléther méthacrylate (qui est une  
25 une fonction polymérisable), dans des proportions telles que la quantité de macromonomère soit proche de 2 mg par m<sup>2</sup> de silice (étant rappelé que la surface d'une particule de silice est prise égale à  $4.\Pi.r^2$ , r étant le rayon moyen de la particule). Après agitation du mélange pendant 24 heures,

le degré d'adsorption de la macromolécule sur la silice a été considéré comme satisfaisant. Une dialyse a été effectuée dans les conditions mentionnées ci-dessus.

### Exemple 2

#### 5 Modification de la surface des particules de silice par greffage d'un trialkoxysilane fonctionnel

On a effectué un essai pour des suspensions de particules initiales de silice analogues aux suspensions définies dans le tableau de l'exemple 1.

10 A chaque suspension de silice, on a ajouté du méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (environ 0,15  $\mu$ moles par  $m^2$  de surface de silice), après avoir ramené le milieu réactionnel à température ambiante. On a laissé le milieu réactionnel au repos pendant 12 heures pour que le composé  
15 s'adsorbe à la surface des particules, puis on a porté le réacteur à 100°C afin d'assurer le greffage covalent du composé par réaction d'hydrolyse-condensation des groupes éthoxy avec les groupements silanol de la surface des particules de silice. Ensuite, on a soumis la suspension de  
20 particules modifiées obtenues à une dialyse.

### Exemple 3

#### Modification de la surface des particules de silice par un surfmère

On a effectué un essai pour des suspensions de  
25 particules initiales de silice analogues aux suspensions définies dans le tableau de l'exemple 1.

A chaque suspension de silice à pH neutre, on a ajouté 0,066  $\mu$ moles (soit 45,2  $\mu$ g) par  $m^2$  de silice de bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecyl-  
30 ammonium synthétisé au préalable selon le procédé décrit par Jung et al. (Langmuir 2000, 16, 4185-4195). Après adsorption pendant 12 heures, les excès de réactifs ont été éliminés par dialyse.

#### Exemple 4

##### Synthèse des nodules de polymère.

Des particules de silice modifiées en surface obtenues selon le procédé des exemples 1 à 3 ont été modifiées par  
5 fixation d'un nodule de polystyrène de la manière suivante :

- à 100 mL d'une suspension de particules modifiées à la concentration de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , on a ajouté un tensioactif non ionique (0,3 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) de type Poly Ethylène Glycol nonylphényl éther, de sorte que la  
10 concentration en tensioactif ( $3 \text{ g.L}^{-1}$ ) soit supérieure à la Concentration Micellaire Critique dudit tensioactif ;

- on a ajouté du styrène monomère (10 g, soit 11 mL), de sorte que sa concentration soit de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  et a agité vigoureusement le mélange afin d'assurer l'homogénéité  
15 du milieu réactionnel ;

- on a dégazé la suspension par circulation d'un courant d'azote et montée progressivement la température jusqu'à  $70^{\circ}\text{C}$ , qui est la condition standard pour la polymérisation du styrène ;

- lorsque l'équilibre thermique a été atteint, au  
20 bout de quinze minutes environ, on a ajouté un amorceur radicalaire, le persulfate de sodium, à raison de 0,5% en masse de monomère, (0,05 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) afin d'initier la réaction de polymérisation. Après homogénéisation, l'agitation est ramenée à  $300 \text{ tours.min}^{-1}$  ;

- après une durée  $t$ , on a ramené le milieu réactionnel à température ambiante, puis on a effectué une dialyse dans les conditions décrites précédemment pour éliminer les traces de monomère et d'amorceur n'ayant pas  
30 réagi ainsi que l'excès de tensioactif.

Les particules dissymétriques obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission.

La figure 1 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues à partir des particules de silice  
35 ayant un diamètre de 100 nm modifiées selon l'exemple 1, et traitées par le styrène respectivement pendant une durée de 45 min (1a) et 60 min (1b). Après 45 min, les particules dissymétriques ont une forme en "haltère" avec une partie



silice (en gris foncé) et une partie polymère (en gris plus clair) chacune de forme sphérique et d'une taille voisine de 100 nm. A 60 min, les particules dissymétriques ont une forme en "bonhomme de neige" dans laquelle la partie polymère a une taille supérieure à celle de la partie silice qui reste celle des particules de silice d'origine, à savoir 100 nm.

La figure 2 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues à partir des particules de silice ayant un diamètre de 50 nm modifiées selon l'exemple 1 et traitées par le styrène respectivement pendant une durée de 20 min (2a), 45 min (2b) et 120 min (2c).

La figure 3 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues à partir des particules de silice ayant un diamètre de 150 nm modifiées selon l'exemple 1 et traitées par le styrène respectivement pendant une durée de 30 min (3a) et 120 min (3b).

La figure 4 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues à partir des particules de silice ayant un diamètre de 80 nm modifiées selon l'exemple 2 et traitées par le styrène respectivement pendant une durée de 15 min (4a), 60 min (4b) et 120 min (4c).

### Exemple 5

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 4, à l'aide de particules obtenues selon l'exemple 1, mais en remplaçant le styrène par un mélange de styrène et de divinylbenzène. Au cours d'un premier essai, on a utilisé un mélange constitué par 9,9 g de styrène et 0,1 g de divinylbenzène. Au cours d'un second essai, on a utilisé un mélange constitué par 9,8 g de styrène et 0,2 g de divinylbenzène

Les nodules de polymère fixés sur les particules de silice dans les deux cas sont constitués par un polystyrène réticulé.

La figure 5 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues lors du premier essai à partir de particules initiales de silice de 100 nm de diamètre modifiées en surface selon l'exemple 1. Elles ont une forme

en "bonhomme de neige" dans laquelle la partie polymère (gris clair) a une taille supérieure à celle de la partie silice (gris foncé) qui reste celle des particules de silice d'origine.

5

### Exemple 6

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 5 en utilisant des particules initiales de silice de 80 nm de diamètre modifiées en surface selon l'exemple 2, et un mélange styrène / divinylbenzène 95/5 en masse.

10

La figure 5 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues respectivement après une durée de traitement de 60 min (6a) et 120 min (6b).

### Revendications

1. Particules dissymétriques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, ayant une partie inorganique constituée par un matériau A et une partie organique constituée par un matériau B, caractérisées en ce que :

- le matériau inorganique A est un oxyde minéral ou un métal ;
- le matériau organique B est un polymère constitué par des unités récurrentes dérivées d'un composé vinylique ;
- 10 - la partie organique présente une forme substantiellement sphérique ;
- les deux parties sont liées par des interactions physico-chimiques ou covalentes ;
- la dimension de chacune des parties est entre 5 nm et 15 1 µm, de préférence entre 50 nm et 250 nm.

2. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que leurs dimensions sont comprises entre 1 nm et 100 nm ou entre 100 nm et 1 µm.

3. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le matériau inorganique A est un oxyde choisi parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosilicates, le dioxyde de titane et l'alumine.

4. Particules selon la revendication 3, caractérisées en ce que le matériau inorganique A est un métal choisi parmi les métaux stables en milieu aqueux.

5. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le matériau inorganique porte un groupe organique.

6. Particules selon la revendication 5, caractérisées en ce que le groupe organique est choisi parmi les groupes alkyles, les fonctions amine, thiol ou nitrile.

7. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polymère comprend des unités récurrentes -CR=CR'-, identiques ou différentes, dans lesquelles :

- R représente H ou un groupe alkyle
- 35 • R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe -COOR" ou un groupe -OC(O)R" dans lesquels R" est H, un alkyle ou un alkényle.

8. Particules selon la revendication 7, caractérisées en ce que le groupe alkyle ou le groupe aryle porte un groupe fonctionnel.

9. Particules selon la revendication 7, caractérisées en ce que le polymère est réticulé ou non réticulé.

10. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que la partie inorganique a une forme de sphère.

11. Particules selon la revendication 10, caractérisées en ce qu'elles ont une forme d'haltère, les parties organique et inorganique ayant sensiblement la même dimension.

12. Particules selon la revendication 10, caractérisées en ce qu'elles ont une forme de bonhomme de neige, la partie inorganique ayant une dimension nettement différente de la partie organique.

13. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que la partie inorganique a une forme d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet.

14. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le matériau inorganique est la silice et le matériau organique B est un polystyrène ou un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

15. Procédé de préparation de particules dissymétriques selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) au cours d'une première étape, on modifie la surface de particules ayant une dimension entre 5 nm et 1µm et constituées par le matériau inorganique A à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction  $F_c$  qui présente une affinité pour un ou plusieurs précurseurs du polymère B ;

b) au cours d'une deuxième étape, on met en contact les particules inorganiques modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec le ou les précurseurs du polymère B, en présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensioactif en solution dans un solvant, dans des proportions qui permettent la formation d'un nodule de polymère par particule inorganique.



16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on extrait les particules du milieu réactionnel par évaporation du solvant ou par lyophilisation.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les particules inorganiques initiales sont utilisées pour l'étape a) sous forme d'une suspension colloïdale dont le taux de matière solide est entre 2 et 35% et dont le pH est ajusté de façon à permettre l'interaction avec l'agent de couplage C.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les particules inorganiques sont des particules de silice ayant un diamètre d'environ 100 nm.

19. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la fonction Fc est un groupe vinyle, un groupe vinyle, allyle, styryle, méthacryloyle et acryloyle.

20. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape a) en mettant en contact les particules inorganiques avec un macromonomère constitué par une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable Fc, et on maintient le milieu réactionnel sous agitation.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le macromonomère est choisi parmi les poly(oxyde d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinyl-pyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool polyvinylique), lesdits composés portant la fonction Fc.

22. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape a) par greffage covalent d'un agent de couplage portant une fonction Fc copolymérisable avec le(s) précurseur(s) du polymère B.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la partie inorganique A est un oxyde minéral et l'agent de couplage est choisi parmi les organosilanes répondant à la formule  $R^1_nSiX_{4-n}$  ( $n=1$  à  $3$ ), dans laquelle X est un groupe hydrolysable et  $R^1$  est un radical comprenant le groupe fonctionnel Fc.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'agent de couplage est un méthacryloylalkyl-trialcoxysilanes.

25. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la particule inorganique A est en métal, et l'agent de couplage est choisi parmi les organothiols  $R^1SH$  et les amines  $R^1NH_2$  dans lesquels  $R^1$  est un substituant portant le groupe fonctionnel  $F_c$ .

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'agent de couplage est la 4-vinyllaniline.

27. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape a) en mettant les particules inorganiques en suspension à pH proche de la neutralité, et en ajoutant un composé amphiphile constitué par une partie hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface des particules.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que les molécules amphiphiles sont choisies parmi les composés dérivés de styrène sulfonates et les alkylammonium quaternaires, les deux types de composés étant porteurs d'un groupe hydrophobe.

29. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau inorganique A modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec un monomère précurseur du polymère B en présence d'un amorceur de polymérisation, ledit monomère portant des fonctions  $F_b$  capables de réagir avec les fonctions  $F_c$ .

30. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau A obtenues à la fin de l'étape a) avec un oligomère du polymère B en présence d'un amorceur de polymérisation.

31. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les particules dissymétriques obtenues à la fin de l'étape b) sont soumises à un traitement supplémentaire visant à modifier les groupements de surface du matériau A

non modifiés lors de l'étape b).

32. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le précurseur monomère est choisi parmi les composés ayant un groupe vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable  $F_B$ .

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que le monomère répond à la formule  $HRC=CHR'$  dans laquelle :

- R représente H ou un groupe alkyle
- 10 • R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe  $-COOR''$  ou un groupe  $-OC(O)R''$  dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, la vinyl-pyridine, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate d'éthylhexyle, l'acrylonitrile, et le méthacrylonitrile.

20 35. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange comprenant un ou plusieurs monomères possédant un groupe  $F_B$ , et un monomère comprenant un second groupe  $F_B$ .

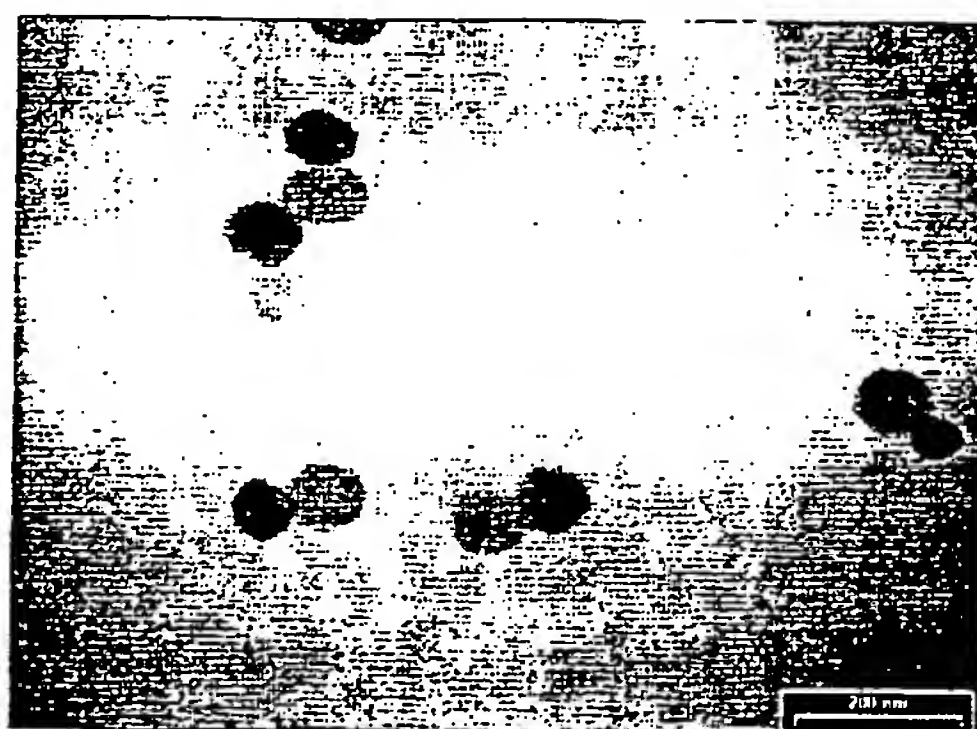
36. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que l'oligomère est choisi parmi les polymères ou copolymères obtenus à partir de monomères ayant un groupe vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable  $F_B$  et portant éventuellement une fonction à caractère réticulant.

37. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau et les mélanges eau-alcool dans des proportions eau/alcool entre 100/0 et 50/50.

38. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques.

**Fig. 1**

1a



1b

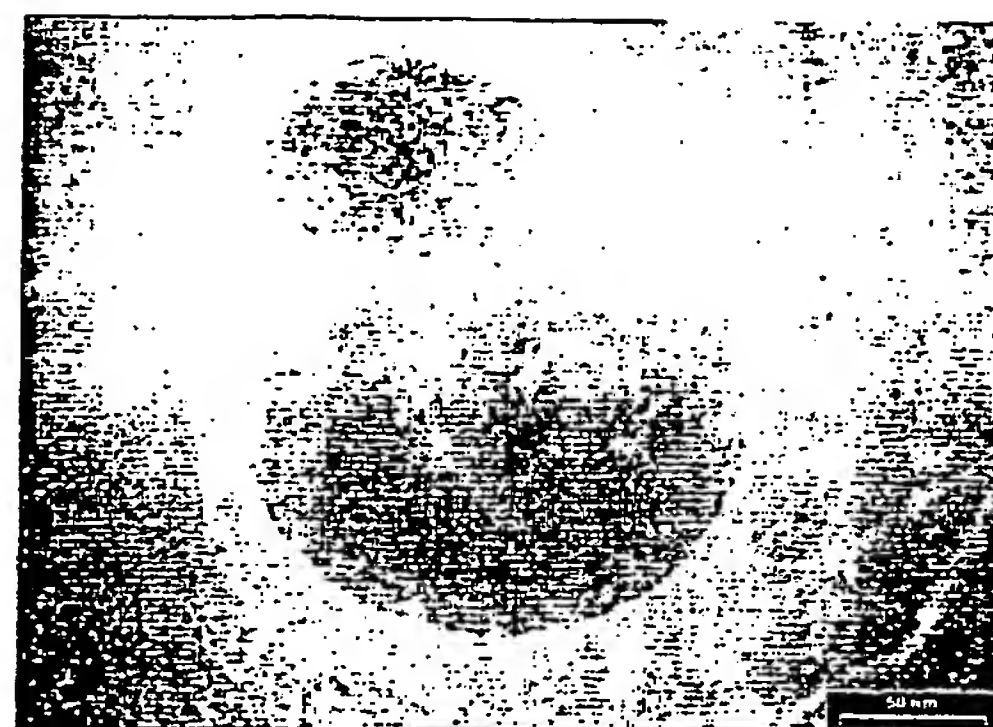
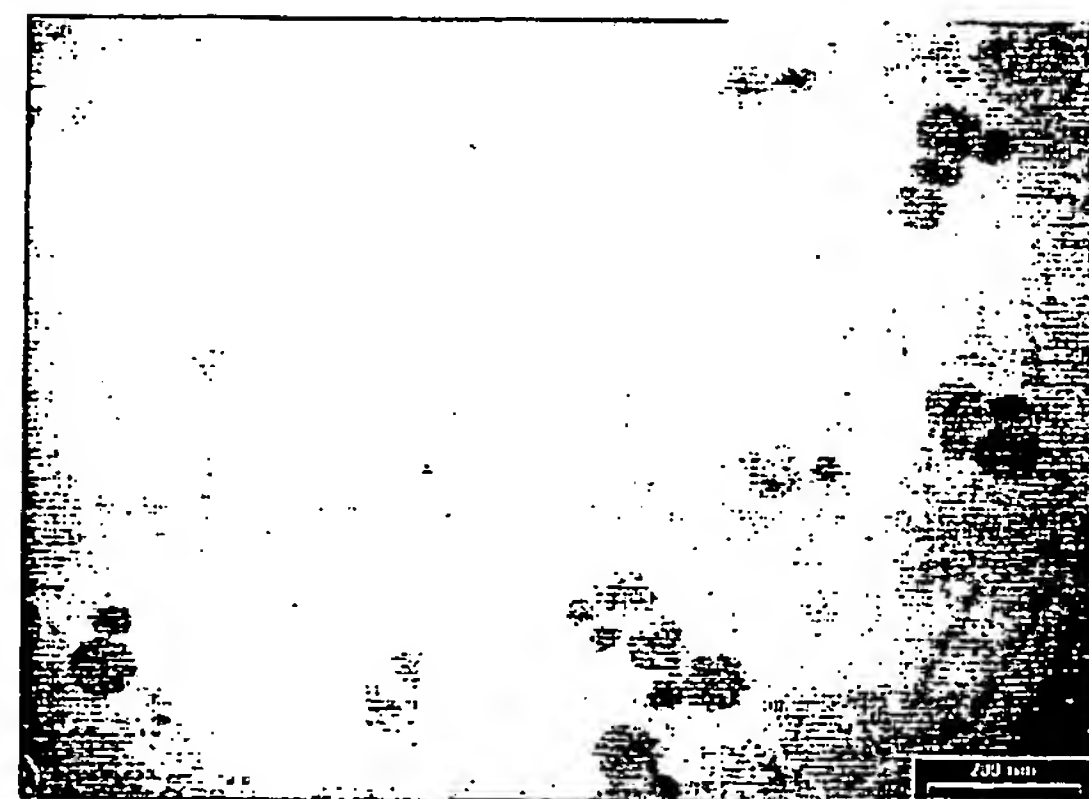


Fig. 2

**2a**



**2b**



**2c**





Fig. 3

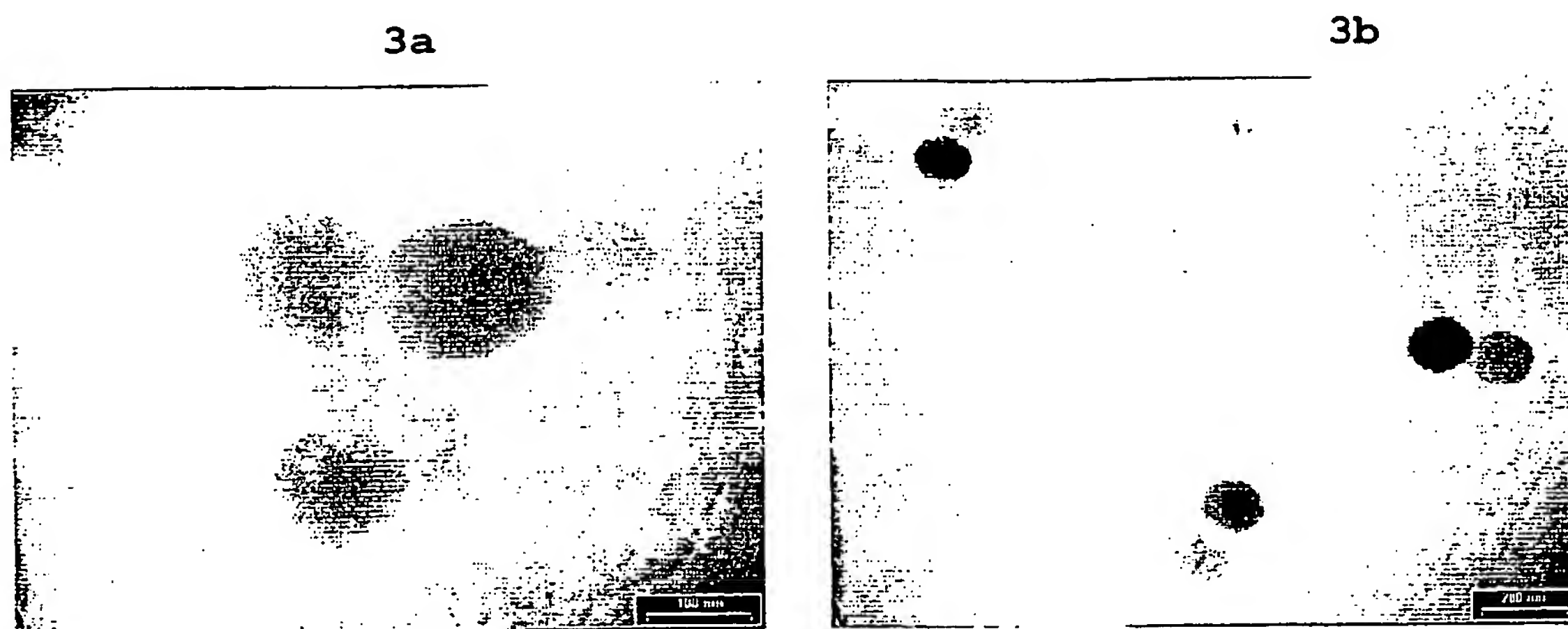


Fig. 4

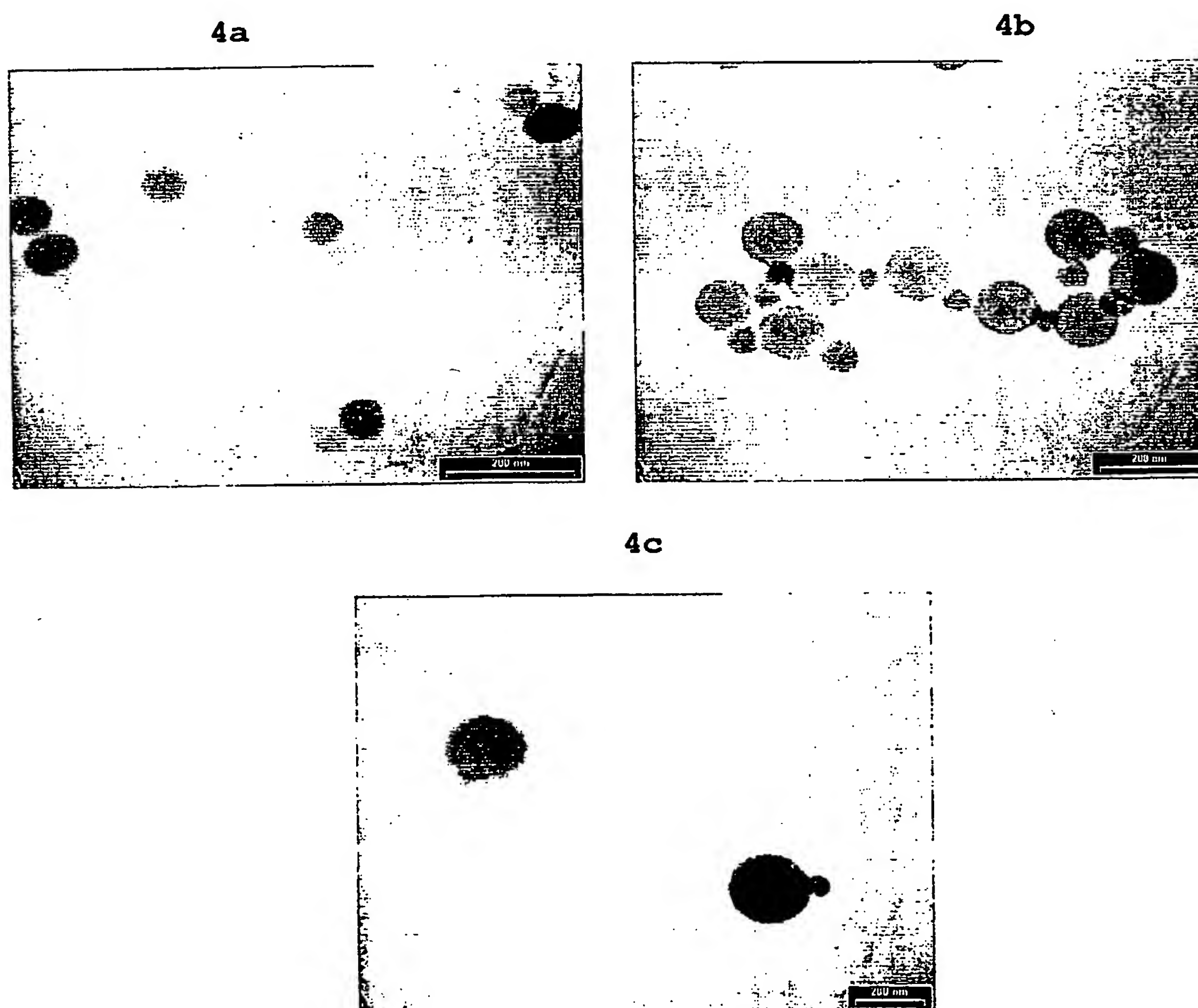


Fig. 5

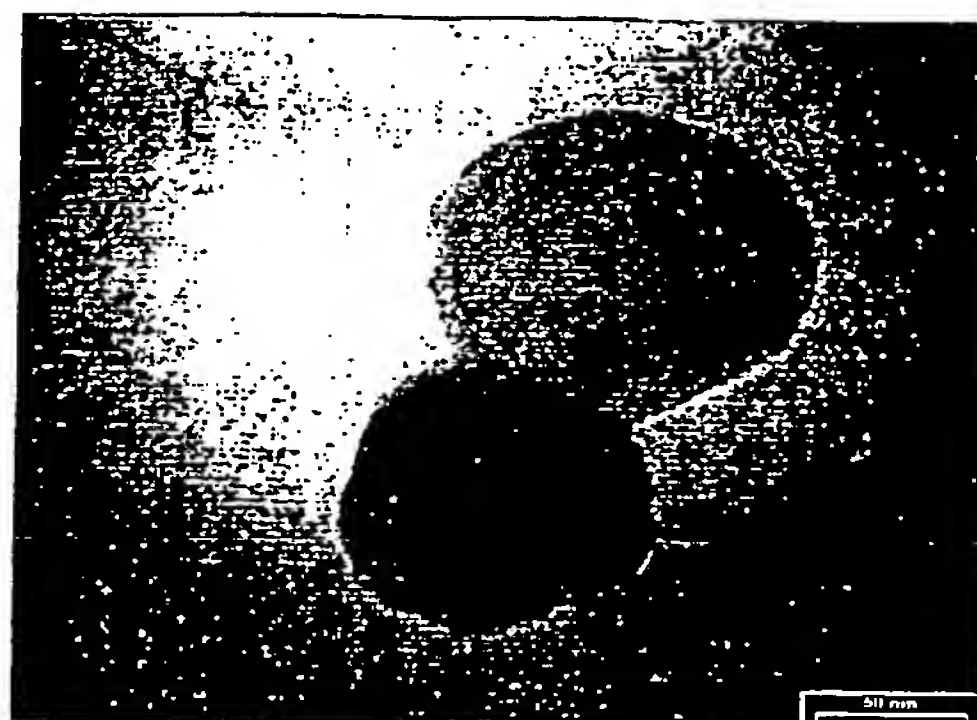


Fig. 6

6a



6b



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03211

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C3/00 C09C1/30 C09C1/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 803 550 A (MERCK PATENT GMBH) 29 October 1997 (1997-10-29) abstract; claims 1-5 ---	1, 16
A	M. JUNG, I, DEN OUDEN, A. MONTOYA-GONI, D.H.W. HUBERT, P.M. FREDERIK, A.M. VAN HERCK, A.L. GERMAN: "POLYMERIZATION IN POLYMERIZABLE VESICLE BILAYER MEMBRANES" LANGMUIR, vol. 16, 2000, pages 4185-4195, XP002251731 cited in the application page 4186, column 1, line 5 -page 4187, column 1, line 2 --- -/--	1, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2004

Date of mailing of the international search report

06/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03211

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	EP 1 325 944 A (TODA KOGYO CORP) 9 July 2003 (2003-07-09) paragraph '0006! - paragraph '0008!; example 1 ---	1,16
A	WO 02 16267 A (UNIV LAVAL ;CROWTHER NICOLAS (CA); BONNEVIOT LAURENT (FR); BADIEI) 28 February 2002 (2002-02-28) page 2, line 1 -page 3, line 20 page 4, line 14 - line 20 ---	1,16
A	EP 0 573 150 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 8 December 1993 (1993-12-08) page 2, line 22 - line 45; example 1 -----	1,16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03211

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0803550	A	29-10-1997	EP 0803550 A2 DE 69723347 D1 JP 10072210 A US 5846310 A	29-10-1997 14-08-2003 17-03-1998 08-12-1998
EP 1325944	A	09-07-2003	EP 1325944 A2 JP 2003246941 A US 2003199608 A1	09-07-2003 05-09-2003 23-10-2003
WO 0216267	A	28-02-2002	CA 2317056 A1 AU 8739301 A WO 0216267 A1 US 2004035791 A1	25-02-2002 04-03-2002 28-02-2002 26-02-2004
EP 0573150	A	08-12-1993	AT 163961 T AU 661773 B2 AU 3848293 A CA 2092239 A1 DE 69317329 D1 DE 69317329 T2 DK 573150 T3 EP 0573150 A2 ES 2113489 T3 FI 932531 A GB 2267503 A , B GR 3026629 T3 IN 186411 A1 JP 3329884 B2 JP 6100701 A MX 9303330 A1 NO 931987 A NZ 247762 A RU 2134705 C1 SG 48808 A1 US 5509960 A US 5554215 A ZA 9303347 A	15-03-1998 03-08-1995 09-12-1993 05-12-1993 16-04-1998 02-07-1998 06-04-1998 08-12-1993 01-05-1998 05-12-1993 08-12-1993 31-07-1998 25-08-2001 30-09-2002 12-04-1994 29-07-1994 06-12-1993 27-06-1995 20-08-1999 18-05-1998 23-04-1996 10-09-1996 17-11-1993



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/03211

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 02 16267 A (UNIV LAVAL ;CROWTHER NICOLAS (CA); BONNEVIOT LAURENT (FR); BADIEI) 28 février 2002 (2002-02-28) page 2, ligne 1 -page 3, ligne 20 page 4, ligne 14 - ligne 20 ---	1,16
A	EP 0 573 150 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 8 décembre 1993 (1993-12-08) page 2, ligne 22 - ligne 45; exemple 1 -----	1,16

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/03211

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0803550	A	29-10-1997	EP 0803550 A2	29-10-1997
			DE 69723347 D1	14-08-2003
			JP 10072210 A	17-03-1998
			US 5846310 A	08-12-1998
EP 1325944	A	09-07-2003	EP 1325944 A2	09-07-2003
			JP 2003246941 A	05-09-2003
			US 2003199608 A1	23-10-2003
WO 0216267	A	28-02-2002	CA 2317056 A1	25-02-2002
			AU 8739301 A	04-03-2002
			WO 0216267 A1	28-02-2002
			US 2004035791 A1	26-02-2004
EP 0573150	A	08-12-1993	AT 163961 T	15-03-1998
			AU 661773 B2	03-08-1995
			AU 3848293 A	09-12-1993
			CA 2092239 A1	05-12-1993
			DE 69317329 D1	16-04-1998
			DE 69317329 T2	02-07-1998
			DK 573150 T3	06-04-1998
			EP 0573150 A2	08-12-1993
			ES 2113489 T3	01-05-1998
			FI 932531 A	05-12-1993
			GB 2267503 A , B	08-12-1993
			GR 3026629 T3	31-07-1998
			IN 186411 A1	25-08-2001
			JP 3329884 B2	30-09-2002
			JP 6100701 A	12-04-1994
			MX 9303330 A1	29-07-1994
			NO 931987 A	06-12-1993
			NZ 247762 A	27-06-1995
			RU 2134705 C1	20-08-1999
			SG 48808 A1	18-05-1998
			US 5509960 A	23-04-1996
			US 5554215 A	10-09-1996
			ZA 9303347 A	17-11-1993

**THIS PAGE BLANK (USPTO**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USP11)**